

تأثیر پارامترهای محلول بر مورفولوژی و شکل‌گیری نانوالیاف الکتروریسی صمغ برگ گیاه آزی‌وش (*Corchorus olitorius* L) - پلی‌وینیل الکل

سیده زهرا حسینی¹، سید مهدی جعفری²، هدی شهیری طبرستانی^{3*}، محمد قربانی⁴

الهام اسدپور⁵

1- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گلستان،

ایران

2- استاد گروه مهندسی صنایع غذایی، دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گلستان، ایران

3- استادیار گروه شیمی مواد غذایی، دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گلستان، ایران

4- دانشیار گروه شیمی مواد غذایی، دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گلستان، ایران

5- عضو هیئت علمی موسسه غیر انتفاعی بهاران، گرگان، گلستان، ایران

(تاریخ دریافت: 97/12/01 تاریخ پذیرش: 98/01/31)

چکیده

در پژوهش حاضر صمغ برگ گیاه آزی‌وش (*Corchorus olitorius* L) برای نخستین بار با کمک روش الکتروریسی در حضور پلی‌وینیل الکل به صورت نانوالیاف طبیعی مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا اثر نسبت‌های مختلف اختلاط محلول آبی صمغ آزی‌وش (G) در غلظت‌های مختلف (2، 5/2 و 3 گرم بر لیتر) با پلی‌وینیل الکل (P0:G100 و P50:G50، P60:G40، P70:G30) بر ویسکوزیته و هدایت الکتریکی به عنوان اصلی‌ترین پارامترهای محلول بررسی شد. نتایج نشان داد با افزایش غلظت صمغ و نسبت حجمی پلی‌وینیل الکل ویسکوزیته افزایش معنی‌داری یافت ($p < 0/01$). همچنین صرف نظر از میزان غلظت صمغ آزی‌وش با افزایش نسبت صمغ به پلی‌وینیل الکل هدایت الکتریکی افزایش معنی‌داری نشان داد ($p < 0/05$). در بررسی تغییرات تنش برشی - نرخ برشی محلول‌های صمغ آزی‌وش و پلی‌وینیل الکل رفتار سودوپلاستیک تأیید شد. بررسی برازش داده‌های رئولوژیکی با مدل‌های هرشل بالکلی، قانون توان و کاسون نشان داد مدل هرشل بالکلی با بیش‌ترین میزان R^2 /RMSE به شکل مطلوبی توصیف‌کننده رفتار جریان است و مقادیر اندیس جریان و ضریب قوام با مدل مذکور تعیین شدند. پس از الکتروریسی محلول صمغ آزی‌وش - پلی‌وینیل الکل در شرایط ثابت دستگاهی (ولتاژ 18 کیلوولت، شدت جریان حجمی 0/7 میلی‌لیتر بر ساعت و فاصله‌ی سوزن تا صفحه جمع‌کننده 12 سانتی‌متر)، با بررسی ریزساختار و بر مبنای مورفولوژی فاقد گویچه فرمولاسیون صمغ آزی‌وش در غلظت 2 گرم بر لیتر و نسبت اختلاط 70:30 با پلی‌وینیل الکل (P70:G30-C2) به عنوان مناسب‌ترین فرمولاسیون یا میانگین قطر نانوالیاف 90 نانومتر انتخاب شد. بر اساس نتایج FTIR افزودن صمغ به پلی‌وینیل الکل سبب افزایش شدت باندها به دلیل ارتعاشات گلیکوزیدی گروه‌های کربونیل و هیدروکسیل گردید. همچنین پایداری حرارتی نانوالیاف صمغ گیاه آزی‌وش در حضور پلی‌وینیل الکل افزایش یافت.

کلید واژگان: الکتروریسی، نانوالیاف، صمغ گیاه آزی‌وش (*Corchorus olitorius* L)، ویسکوزیته، هدایت الکتریکی

1- مقدمه

مقیاس نانومتری به محدوده کوچک‌تر از میکرومتری به‌طور معمول کمتر از 100 نانومتر اشاره دارد هر چند در بازه‌های وسیع‌تری از اندازه ذرات در محدوده‌ی 500 تا 800 نانومتر نیز گزارش شده است. فناوری نانو با ایجاد ویژگی‌های جدید از مواد و ساختار، بسیاری از جنبه‌های صنعت غذا و کشاورزی را تحت تأثیر قرار داده است. در سال‌های اخیر با پیشرفت این فناوری، تولید الیاف با قطر نانومتری مورد توجه فراوانی قرار گرفته است [1]. نانوالیاف رشته‌های بسیار باریکی هستند که نسبت طول به قطر بالایی دارند. با کاهش قطر الیاف از میکرومتر به نانومتر، ویژگی کاربردی الیاف افزایش می‌یابد [2]. از جمله روش‌های تولید نانوالیاف می‌توان به کشش¹، تولید با قالب²، جدایش فازی³، خودآرایی⁴ و الکتروریسی⁵ اشاره داشت. در بین روش‌های مذکور روش الکتروریسی به عنوان کارآمدترین روش برای تولید انواع نانوالیاف و میکروالیاف از محلول‌های پلیمری مطرح است [3, 4]. در فرایند الکتروریسی از طریق اعمال ولتاژهای الکتریکی بالا بر محلول پلیمری و تبخیر حلال موجود در آن، تولید نانوالیاف صورت می‌گیرد [5]. تشکیل نانوالیاف به روش الکتروریسی به دلیل مزایایی چون نسبت سطح به حجم بالا، تخلخل زیاد، تولید در حالت غیرتماسی و افزایش عملکرد در مقایسه با سایر فرایندهای تولید مورد مقبولیت قرار گرفته است. به کمک فناوری الکتروریسی انواع بیوپلیمرهای طبیعی از جمله پروتئین‌ها، پلی-ساکاریدها و سایر ترکیبات طبیعی را می‌توان به الیاف با مقیاس نانومتری تبدیل کرد [3].

در فرایند الکتروریسی سیال پلیمری برای تولید الیاف، در معرض میدان الکتریکی با ولتاژهای خیلی بالا قرار می‌گیرد. سیال باردار تشکیل یک جت سیال می‌دهد که به سمت قطب منفی که یک جمع‌کننده است حرکت می‌کند [6].

صمغ‌ها گروه وسیعی از پلی‌ساکاریدها هستند که به عنوان منبع جدیدی از پلیمرهای زیستی در تولید نانوالیاف استفاده می‌شوند [7]. صمغ‌ها بر اساس رفتار الکتروریسی در سه گروه طبقه‌بندی می‌شوند صمغ‌هایی مانند پولولان قادر به تشکیل

الیاف می‌باشند، گروهی دیگر مانند صمغ گوار قادر به تشکیل جت بوده اما الیاف تشکیل نمی‌دهند و گروهی مانند صمغ عربی توانایی تشکیل جت را ندارند [8].

آزی‌وش (*Corchorus olitorius*, L.) یک گیاه خوراکی و دارویی بسیار با ارزش می‌باشد. این گیاه یکی از مهمترین سبزی‌های برگی می‌باشد که در کشورهای گرمسیری آسیا و آفریقا یافت می‌شود. همچنین دارای مقدار زیادی آهن و اسید فولیک بوده که در پیش‌گیری از کم‌خونی مفید می‌باشد و علاوه بر تأمین پروتئین، انرژی و مواد معدنی، با تأثیر بر هورمون‌های ویژه در بدن یک گیاه نیروبخش و جوان‌کننده می‌باشد [9]. کاشت گیاه آزی‌وش در ایران برای نخستین بار در مزرعه دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگاندر سال 1390 صورت گرفت. برداشت این گیاه در سطح زراعی منطقه گرگان بیش از 10 تن در هکتار گزارش شد [10]. صمغ برگ گیاه آزی‌وش غیرسمی، زیست‌تخریب‌پذیر و دارای وزن مولکولی بالا است. همچنین دارای 87 درصد کربوهیدرات از کل مواد جامد می‌باشد که بیشترین آن مربوط به گلوکورونیک اسید (53 درصد) و گالاکتورونیک اسید (33 درصد) است. صمغ آزی‌وش دارای ویتامین‌های گروه A، C و مقدار کمی اسید آمینه متیونین است. بر اساس نتایج پامازاکی و همکاران (2009) وزن مولکولی صمغ آزی‌وش حدود 940 کیلوالتون بوده است. همچنین ویسکوزیته هیدروکلئید استخراج شده از صمغ آزی‌وش در غلظت 0/5 درصد (وزنی/وزنی) نسبت به سایر هیدروکلئیدهای تجاری مانند صمغ آگار و صمغ دانه خرنوب در شرایط مشابه بالاتر گزارش شد [11]. مزیت قابل اهمیت صمغ آزی‌وش در فرایند الکتروریسی، وزن مولکولی بالای آن می‌باشد.

پلی‌وینیل الکل⁶ به عنوان یک پلیمر سنتزی محلول در آب، غیر سمی، زیست‌تخریب‌پذیر و دارای ویژگی مکانیکی مناسب می‌باشد. این پلیمر در هر ساختار تکرار شونده خود یک گروه هیدروکسیل دارد که به آن قابلیت تشکیل شبکه می‌دهد. گروه‌های هیدروکسیل با سایر پلیمرها پیوند داده و با تبدیل محلول به فرم ژل فرایند الکتروریسی را تسهیل می‌سازد [12]. در تحقیقات پیشین از ترکیب پلی‌وینیل الکل به عنوان کمک‌کننده فرایند الکتروریسی با صمغ‌های مختلف بهره برده شد؛ از جمله فهامی و فتحی (2018) از صمغ دانه شاهی در اختلاط

1. Drawing
2. Template synthesis
3. Phase Separation
4. Self-assembly
5. Electrospinning=E-spinning

6. Polyvinyl alcohol

تأثیرگذار در فرایند الکترورسی و تولید الیاف با قطر مناسب می‌باشد. محلول پلیمری مناسب در روش الکترورسی باید با وزن مولکولی مناسب تهیه شود تا گرانیروی کافی برای تشکیل جت پایدار را داشته باشد. افزایش غلظت و وزن مولکولی موجب افزایش درهم‌تنیدگی زنجیرهای پلیمری شده که برای حفظ جریان شتابدار محلول در فرایند الکترورسی لازم است. البته غلظت‌های بالاتر از حد آستانه منجر به شکل‌گیری الیاف قطورتر می‌شود و کاهش غلظت از حد آستانه منجر به شکل‌گیری گویچه و یا الیاف بسیار ظریفی می‌گردد که در امتدادشان گویچه تشکیل شده است [18]. غلظت پلی‌ساکاریدها تأثیر قابل توجهی در فرایند الکترورسی دارد، غلظت مورد نیاز پلی‌ساکاریدها برای ایجاد کشیدگی¹ معنی‌دار در الکترورسی، غلظتی است که در آن شعاع هیدرودینامیکی مولکولی به حدی می‌رسد که جت مواد به‌طور مداوم از سوزن موئینه خارج می‌شود. پلی‌ساکاریدهایی که زنجیره مولکولی فشرده‌تری دارند نسبت به پلی‌ساکاریدها با تراکم کم‌تر، در شرایط ثابت دستگاهی تمایل به کشیدگی کم‌تر و تشکیل گویچه به جای الیاف دارند. ویسکوزیته پایین از تشکیل جت و تولید الیاف جلوگیری می‌کند، زیرا جت مایع هنگامی که تحت تأثیر میدان الکتریکی کشیده و گسترش می‌یابد، به راحتی شکسته می‌شود. بنابراین مقاومت پلیمر در فرایند الکترورسی اهمیت زیادی دارد [19]. انتقال بار الکتریکی از الکتروود به قطره شکل‌گرفته در نوک سوزن جهت شکل‌گیری الیاف حائز اهمیت است، بنابراین حداقل هدایت الکتریکی محلول جهت الکترورسی ضروری به نظر می‌رسد. انحلال پلیمر در حلال-های رایج با هدایت الکتریکی بسیار پایین مانند آب به دلیل ناخالصی‌ها یا افزودنی‌های موجود در آن و متعاقباً افزایش دسترسی به اجزای یونی هادی، موجب افزایش هدایت الکتریکی محلول در فرایند الکترورسی می‌گردد [20].

در پژوهش حاضر به منظور تولید نانوالیاف، صمغ آزی‌وش (G) در غلظت‌های مختلف (2/5 و 3 گرم بر لیتر) در اختلاط با پلی‌وینیل الکل 8 درصد پس از آزمون‌های اولیه‌تر نسبت‌های مختلف (30:70، 40:60، 50:50 و 100:0) الکترورسی شد. هدایت الکتریکی، ویسکوزیته و رفتار تنش برشی به نرخ برشی (کرنش) محلول‌ها بررسی و با مدل‌های قانون توان، هرشل بالکلی و کاسون برازش شد و بهترین مدل انتخاب گردید.

با پلی‌وینیل الکل به منظور تولید نانوالیاف الکترورسی استفاده کردند. این محققین در نسبت صمغ دانه‌ی شاهی به پلی‌وینیل الکل 60:40 به کمترین میانگین قطر نانوالیاف دست یافتند [7]. بر اساس این نتایج اختلاط صمغ شاهی با پلی‌وینیل الکل منجر به افزایش پایداری نانو الیاف شد. همچنین نتایج مشابهی در مورد استفاده از صمغ درخت بادام توسط رضایی و همکاران (2016) گزارش شد [13].

کورد و همکاران (2016) الکترورسی صمغ بذر ریحان در ترکیب با پلی‌وینیل الکل را به عنوان روشی مؤثر برای حفظ ترکیبات زیست‌فعال در بسته‌بندی مواد غذایی مورد بررسی قرار دادند. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که در نسبت اختلاط 70:30 این دو پلیمر در غلظت‌های مختلف صمغ نانوالیاف با قطر 179 تا 390 نانومتر حاصل شد. این محققین نانوالیاف بر پایه صمغ بذر ریحان را برای ریزپوشانی ترکیبات زیست‌فعال و تولید فیلم بسته‌بندی پیشنهاد کردند [14].

همچنین ایزلام و کریم (2010)، از ترکیب پلی‌وینیل الکل 10 درصد و صمغ آلزینات 2 درصد به منظور تولید نانوالیاف به روش الکترورسی استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که برهمکنش مناسبی بین آلزینات و پلی‌وینیل الکل از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی صورت گرفت. همچنین با افزایش درصد آلزینات در مخلوط مذکور پایداری حرارتی نانوالیاف افزایش یافت. به‌علاوه افزایش آلزینات موجب بهبود ویژگی‌های مکانیکی نانوالیاف حاصل از پلی‌وینیل الکل خالص شد [15]. سوزا و همکاران (2015) از محلول پلی‌وینیل الکل 10 درصد به عنوان کمک الکترورسی در ترکیب با صمغ آگار 1 درصد در نسبت‌های 0:100، 50:50، 70:30، 80:20 و 100:0 استفاده کردند. نتایج نشان داد که نسبت 30: پلی‌وینیل الکل به آگار نسبت بهینه جهت تولید نانوالیاف بود [16]. پادیل و همکاران (2016) از صمغ‌های عربی، کارایا و کوندآگوگو در ترکیب با پلی‌وینیل الکل جهت الکترورسی استفاده کردند. با نسبت‌های بهینه اختلاط پلی‌وینیل الکل با صمغ‌ها (70:30، 80:20، 10:90) نانوالیاف بدون گویچه با میانگین قطر به ترتیب 240، 220 و 210 نانومتر حاصل شد [17].

در روش الکترورسی مشخصات محلول، پارامترهای فرایند و پارامترهای محیطی بر ویژگی‌های الیاف تأثیرگذار هستند [5]. غلظت و ویسکوزیته محلول پلیمری اولین و مهم‌ترین پارامتر

نمونه محلول‌ها تحت شرایط ثابت دستگامی ولتاژ 18 کیلوولت، شدت جریان حجمی 0/7 میلی‌لیتر بر ساعت و فاصله سوزن تا جمع‌کننده 12 سانتی‌متر الکتروسیسوی در نهایت با بررسی ویژگی‌های مورفولوژیکی فرمولاسیون فاقد گویچه انتخاب شد [16].

2- مواد و روش‌ها

2-1- مواد اولیه

در این پژوهش برگ گیاه آزی‌وش از مزارع شصت کلاته گرگان در تابستان 1397 تهیه، سپس در دمای محیط خشک گردید و در دمای 4 درجه‌ی سانتی‌گراد نگهداری شد. آب دیونیزه از شرکت زلال، اتانول با خلوص 99 درصد از شرکت مرک آلمان و پلی‌وینیل‌الکل با وزن مولکولی 85000-124000 دالتون، ایزوپروپانول و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده از نمایندگی شرکت سیگما آلد ریچ آمریکا خریداری گردید.

2-2- استخراج صمغ از برگ گیاه آزی‌وش

برگ گیاه آزی‌وش پس از خشک کردن در دمای محیط با آسیاب (آسان طوس شرق، 1000، ایران) به پودر تبدیل و پس از عبور از الک با مش 40 تا هنگام مصرف در دمای 4 درجه سانتی‌گراد در بسته‌های نایلونی زیپ‌دار نگهداری گردید. جهت استخراج صمغ برگ گیاه آزی‌وش از روش برومر و همکاران (2003) با اندکی اصلاحات استفاده شد. پودر برگ آزی‌وش با نسبت 1:30 (وزنی/حجمی) با آب دو بار تقطیر مخلوط و به مدت 45 دقیقه به کمک همزن مغناطیسی (آلفا، D500، ایران) در دمای محیط تحت اختلاط شدید قرار گرفت. سپس مخلوط حاصل، ابتدا از پارچه صافی عبور داده شده و برای حذف ناخالصی صمغ با 4000 دور در دقیقه به مدت 40 دقیقه سانتریفوژ (مدورنچ، K240، انگلستان) گردید. صمغ استحصالی با نسبت 30:70 (حجمی/حجمی) با اتانول در دمای 18- درجه سانتی‌گراد مخلوط، سپس سه بار توسط ایزوپروپانول خالص با نسبت 50:50 شستشو و در نهایت به مدت 24 ساعت در خشک‌کن انجمادی (ایرون، FDB5503، کره‌جنوبی) تحت خلأ (فشار 0/019 پاسکال و دمای 48- درجه سانتی‌گراد) خشک شد. بازده استخراج صمغ از برگ گیاه آزی‌وش $5/4 \pm 0/4$ درصد (بر پایه وزن خشک) بود [21].

2-3- تهیه محلول الکترورسی با ترکیب درصدهای مختلف صمغ گیاه آزی‌وش و پلی‌وینیل‌الکل

محلول آبی صمغ گیاه آزی‌وش پس از آزمون‌های اولیه در غلظت‌های مختلف (2، 2/5 و 3 گرم بر لیتر) و محلول آبی پلی‌وینیل‌الکل در غلظت ثابت 8 درصد هر کدام در دمای 40 درجه سانتی‌گراد تحت اختلاط شدید با همزن مغناطیسی با سرعت 700 دور در دقیقه به مدت 12 ساعت قرار گرفتند. نسبت‌های مختلف صمغ آزی‌وش به پلی‌وینیل‌الکل بر اساس آزمون‌های اولیه در محدوده 30:70، 40:60، 50:50 و 100:0 تعیین شد و به مدت 12 ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و در نهایت به مدت 12 ساعت در یخچال در دمای 4 درجه سانتی‌گراد قرار داده شد [16].

2-3-1- تعیین ویسکوزیته محلول‌های پلیمری

آزمون ویسکوزیته برشی جهت تحلیل ویژگی رفتاری محلول‌های مختلف با استفاده از ویسکومتر (بروکفیلد، DV-II+pro، آمریکا) انجام شد. سرعت برشی، تنش برشی و ویسکوزیته اندازه‌گیری گردید. نمونه‌های محلول به داخل استوانه (ظرفیت 16 میلی‌لیتر: ULA-31Y بروکفیلد) مخصوص اندازه‌گیری ویسکوزیته ریخته شد. با استفاده از یک ژاکت آب در گردش امکان تعادل دمایی در دمای مورد نظر (27 درجه سانتی‌گراد) فراهم شد. تغییرات تنش-کرنش در سرعت 5-40 دور بر دقیقه بررسی شد و میزان ویسکوزیته نمونه‌ها بر حسب میلی‌پاسکال ثانیه در 25 دور بر دقیقه گزارش شد. سه مدل جریان هرشل بالکلی (معادله 1)، قانون توان (معادله 2) و کاسون (معادله 3) برای برازش داده‌های تجربی تنش برشی به نرخ برشی (کرنش) با استفاده از نرم‌افزار متلب نسخه R2010a برای محلول‌های مختلف آماده الکترورسی استفاده شد. در این معادلات K ضریب قوام ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$)، تنش برشی (Pa)، n شاخص رفتار جریان (عدد بدون بعد)، نرخ برش (s^{-1})، η ویسکوزیته پلاستیک ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) است [22].

$$\tau = \tau_0 + KY^n$$

معادله 1

$$\tau = K\gamma^n \quad \text{معادله 2}$$

$$\tau^{0.5} = \tau_0^{0.5} + \eta\gamma^{0.5} \quad \text{معادله 3}$$

نانومتر) پوشش داده شدند. تصویربرداری از نمونه‌ها با ولتاژ شتاب‌دهنده‌ی 30 کیلوولت و بزرگنمایی 10000 برابر انجام گرفت. سپس میانگین قطر از میانگین حداقل 100 لیف با نرم‌افزار دیجی مایزر نسخه 2018 محاسبه گردید.

2-4-2- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه² (ATR-FTIR)

تغییرات گروه‌های عاملی صمغ برگ گیاه آزی‌وش، لیاف الکتروروسی پلی‌وینیل الکل و نانوالیاف صمغ برگ گیاه آزی‌وش در اختلاط با پلی‌وینیل الکل به کمک دستگاه اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه (بروکر، Equinox 55-LSI 01، انگلستان) بررسی شد. در طیف حاصله از ماده، گروه‌های عاملی موجود در ساختار شیمیایی درناحی مشخص به صورت پیک، ظاهر می‌شوند. طیف FTIR در حالت عبور با استفاده از اسپکتروفتومتر در گستره عدد موجی 500 تا 4000 بر سانتی‌متر بررسی شد [13].

2-4-3- گرما سنجی وزنی³ (TGA)

پایداری حرارتی و رفتار تخریب حرارتی نانوالیاف با نرخ حرارت دهی 10 درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در فضای حاوی نیتروژن و در گستره دمایی 30 تا 700 درجه سانتی‌گراد بر پودر صمغ برگ گیاه آزی‌وش، نانوالیاف پلی‌وینیل الکل، نانوالیاف صمغ برگ گیاه آزی‌وش در اختلاط با پلی‌وینیل الکل P70:G30-C2 بررسی گردید [23].

2-5- تجزیه و تحلیل آماری

به منظور تعیین اثر غلظت‌های مختلف صمغ آزی‌وش (سه سطح) و نسبت‌های مختلف اختلاط (چهار سطح) بر ویسکوزیته و هدایت الکتریکی محلول‌ها از طرح فاکتوریل و نرم‌افزار آماری SAS (نسخه 9) استفاده شد. میانگین‌ها در سطح اطمینان 95 درصد با آزمون چند دامنه‌ای دانکن مقایسه گردید. رسم نمودارها با استفاده از نرم‌افزار اکسل نسخه 2013 انجام و برازش داده‌های حاصل تنش برشی به نرخ برشی (کرش) از طریق مدل‌های تجربی موجود با کمک نرم‌افزار متلب نسخه 2010a صورت پذیرفت.

2-3-2- تعیین هدایت الکتریکی محلول‌های پلیمری

محلول‌صمغ آزی‌وش در غلظت‌های مختلف (2/5 و 3 گرم بر لیتر محلول) با پلی‌وینیل الکل (0:100، 30:70 و 50:50) در حجم 20 میلی‌لیتر آماده و هدایت الکتریکی محلول‌های مختلف با هدایت سنج (لوترون، TM-947SD، تایوان) اندازه‌گیری شد [7].

2-4- الکتروروسی محلول‌های صمغ گیاه

آزی‌وش و پلی‌وینیل الکل

دستگاه الکتروروسی مورد استفاده در این پژوهش در دانشکده صنایع غذایی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان طراحی و ساخته شد. اجزاء اصلی دستگاه الکتروروسی شامل پمپ سرنگی (سیرامد، ایران)، منبع تغذیه جریان مستقیم با ولتاژ بالا (الکترون‌کنیک، ایران) و جمع‌کننده می‌باشد. محلول‌های پلیمری صمغ آزی‌وش-پلی‌وینیل الکل (در غلظت‌های مختلف صمغ و نسبت‌های مختلف اختلاط) درون سرنگ 10 میلی‌لیتر در پایه پمپ دستگاه الکتروروسی قرار گرفتند. جهت خروج محلول از دستگاه الکتروروسی از سوزن مدل G18 استفاده شد. سر سوزن به الکتروود با قطب مثبت و صفحه‌ی جمع‌کننده چرخان (پوشیده شده با فویل آلومینیوم) به قطب منفی متصل شد و سرانجام با قرار دادن صفحه‌ی جمع‌کننده در فاصله معین از سر سوزن و اعمال ولتاژ فرآیند الکتروروسی آغاز شد. ولتاژ 18 کیلوولت، فاصله 12 سانتی‌متر و شدت جریان حجمی 0/7 میلی‌لیتر بر ساعت به عنوان شرایط ثابت دستگاهی الکتروروسی در نظر گرفته شدند. مناسب‌ترین نسبت صمغ به پلی‌وینیل الکل و نسبتی از آن‌که فاقد اسپری در صفحه جمع‌کننده بود جهت آزمون‌های تکمیلی انتخاب شد.

2-4-1- آنالیز ریزساختار نانوالیاف به کمک

میکروسکوپ الکترونی روبشی¹ (SEM)

مورفولوژی نانوالیاف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (تسکان، Vegall، آلمان) بررسی گردید. نانوالیاف به کمک چسب نقره بر روی پایه آلومینیومی (نگه دارنده) چسبانده شدند. برای رسانایی بهتر طی عکس‌برداری نمونه‌ها به مدت پنج دقیقه با لایه نازکی از طلا (ضخامت حدود 5 تا 6

2. Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy

3. Thermogravimetric Analyzer

1. Scanning electron microscope

3- نتایج و بحث

3-1- ویژگی محلول‌های تشکیل دهنده الیاف

الکترورسی حاصل از صمغ گیاه آزی‌وش و

پلی‌وینیل الکل

3-1-1- ویسکوزیته ظاهری

برای موفقیت در فرایند الکترورسی، ویژگی‌های محلول شامل غلظت و رفتار رئولوژیکی در درجه اول اهمیت و متغیرهای

دستگاهی و هدایت الکتریکی در درجه دوم اهمیت می‌باشند. داده‌های حاصل از اندازه‌گیری ویسکوزیته ظاهری محلول پلی وینیل الکل (8 درصد) و نسبت‌های اختلاط غلظت‌های مختلف صمغ گیاه آزی‌وش (2، 2/5 و 3 گرم بر لیتر) با پلی‌وینیل الکل (30:70، 40:60، 50:50، 100:0) در شکل 1 نشان داده شده است. نتایج جدول 1 نشان داد به‌طور کلی اثر غلظت صمغ، نسبت اختلاط و اثرات متقابل غلظت صمغ و نسبت اختلاط بر تغییرات ویسکوزیته معنی‌دار است ($p < 0/01$).

Table 1 Individual and interaction effects of concentration and mixing ratio on viscosity changes

Pr > F	F Value	Mean Square	Type III SS	DF	Source
<.0001	343.02	0.16402692	0.49208075	3	a
<.0001	175.76	0.00152100	0.00304200	2	b
<.0001	3.62	0.00036567	0.00219400	6	a*b

a: The ratio of the mixture of gum and polyvinyl alcohol and b: the concentration of Azivash gum

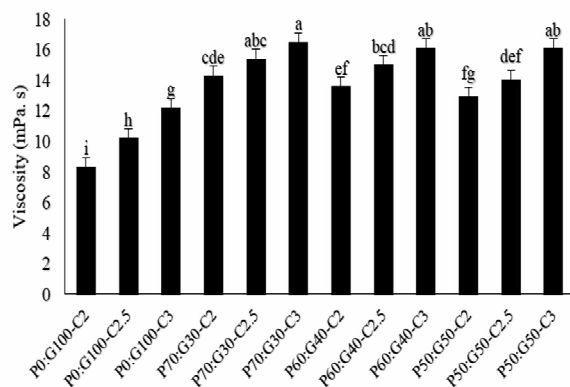


Fig 1 Viscosity of azivash leaf gum at different concentrations (2, 2.5 and 3 g/l) mixing with different portions of polyvinyl alcohol. Different letter indicate significant differences between formulations ($P < 0.05$).

Where P is polyvinyl alcohol, G is Azivash leaf gum and C is concentration of Azivash leaf gum.

به‌طور کلی، با افزایش نسبت پلی‌وینیل الکل در اختلاط با صمغ و نیز افزایش غلظت صمغ ویسکوزیته محلول‌های پلیمری افزایش یافت (شکل 1). به‌طور مشابه سوزا و همکاران (2015) دریافتند افزودن پلی‌وینیل الکل 10 درصد سبب بهبود ویژگی‌های ویسکوالاستیک و قابلیت الکترورسی محلول صمغ آگار 1 درصد گردید [16]. بهترین نانوالیاف شامل 70:30، 80:20 پلی‌وینیل الکل به صمغ انتخاب شد و نسبت‌های بالاتر صمغ در اختلاط با پلی‌وینیل الکل (50:50 و

ویسکوزیته محلول پلی‌وینیل الکل (در غلظت 8 درصد) در پژوهش حاضر $16/5 \pm 0/36$ میلی‌پاسکال ثانیه تعیین شد. محلول پلی‌وینیل الکل به‌تنهایی به دلیل غلظت بالا از ویسکوزیته بالاتری نسبت به محلول‌های صمغ برخوردار است [11]. سوزا و همکاران (2015) بیان کردند که با افزودن غلظت پلی‌وینیل الکل (بیش‌تر از 5 درصد) به محلول صمغ آگار فرایند الکترورسی الیاف تسهیل می‌شود [16].

مقایسه معنی‌داری ویسکوزیته تیمارها روی شکل 1 نشان داده شده است. ویسکوزیته محلول آبی صمغ گیاه آزی‌وش (بدون پلی‌وینیل الکل، نسبت اختلاط 0:100) با افزایش غلظت صمغ از 8/23 میلی‌پاسکال ثانیه در نمونه‌ای با غلظت 2 گرم بر لیتر صمغ (P0:G100-C2) به 12/1 میلی‌پاسکال ثانیه در نمونه‌ای با غلظت 3 گرم بر لیتر صمغ (P0:G100-C3) روند صعودی داشت. یامازاکی و همکاران (2009) در بررسی ویژگی رئولوژی محلول آبی هیدروکلویید گیاه آزی‌وش در غلظت 0/25 در دمای محیط میزان ویسکوزیته 80 میلی‌پاسکال ثانیه را گزارش داشتند [11]. تفاوت در نتایج می‌تواند به شرایط استخراج متفاوت صمغ با پژوهش حاضر باشد. صمغ‌ها به‌طور ذاتی از وزن مولکولی و ویسکوزیته بالایی برخوردارند و معمولاً در غلظت‌های نسبتاً پایین قابلیت کاربرد و اختلاط با سایر پلیمرها را دارند [22].

داده‌های حاصل از ضریب قوام برازش شده توسط مدل هرشل-بالکلی در پژوهش حاضر نشان داد که افزایش غلظت صمغ از 2 گرم بر لیتر به 3 گرم بر لیتر سبب افزایش ضریب قوام از 0/1871 به 0/322 میلی‌پاسکال ثانیه در نسبت 70:30 پلی‌وینیل الکل به صمغ آزی‌وش، 0/254 به 0/359 میلی‌پاسکال ثانیه در نسبت 60:40 پلی‌وینیل الکل به صمغ آزی‌وش، 0/26 به 0/293 میلی‌پاسکال ثانیه در نسبت 50:50 پلی‌وینیل الکل به صمغ آزی‌وش و 0/156 به 0/4855 میلی‌پاسکال ثانیه در نسبت 0:100 پلی‌وینیل الکل به صمغ آزی‌وش شد (جدول 2).

پارامترهای رئولوژیکی حاصل از برازش مدل قانون توان داده‌های تجربی تنش برشی به نرخ برشی صمغ آزی‌وش در اختلاط با پلی‌وینیل الکل نشان داد که افزایش نسبت صمغ در ترکیب محلول تشکیل‌دهنده نانوالیاف سبب کاهش اندیس جریان به ترتیب از 0/8294 به 0/7332 در محلول آبی صمغ با غلظت 3 گرم بر لیتر، 0/977 به 0/8426 در صمغ 2/5 گرم بر لیتر و در صمغ 2 گرم بر لیتر سبب کاهش از 0/8679 به 0/8279 گردید. داده‌های حال از ضریب قوام برازش شده توسط این مدل نشان داد که افزایش غلظت صمغ از 2 گرم بر لیتر به 3 گرم بر لیتر سبب افزایش ضریب قوام از 0/2172 به 0/2915 میلی‌پاسکال ثانیه در نسبت 70:30 پلی‌وینیل الکل به صمغ آزی‌وش، 0/2304 به 0/3291 میلی‌پاسکال ثانیه در نسبت 60:40 پلی‌وینیل الکل به صمغ آزی‌وش، 0/2616 به 0/2985 میلی‌پاسکال ثانیه در نسبت 50:50 پلی‌وینیل الکل به صمغ آزی‌وش و 0/2005 به 0/2978 میلی‌پاسکال ثانیه در نسبت 0:100 پلی‌وینیل الکل به صمغ آزی‌وش شد.

پارامترهای رئولوژیکی حاصل از برازش مدل کاسون داده‌های تجربی تنش برشی به نرخ برشی صمغ آزی‌وش در اختلاط با پلی‌وینیل الکل نیز نشان داد که افزایش غلظت صمغ از 2 گرم بر لیتر به 3 گرم بر لیتر سبب افزایش ویسکوزیته کاسون از 0/1871 به 0/348 میلی‌پاسکال ثانیه در نسبت 70:30 پلی‌وینیل الکل به صمغ آزی‌وش، 1/092 به 1/303 میلی‌پاسکال ثانیه در نسبت 60:40 پلی‌وینیل الکل به صمغ آزی‌وش، 1/01 به 1/292 میلی‌پاسکال ثانیه در نسبت 50:50 پلی‌وینیل الکل به صمغ آزی‌وش و 0/5905 به 0/9096 میلی‌پاسکال ثانیه در نسبت 0:100 پلی‌وینیل الکل به صمغ آزی‌وش شد.

60:40) قابلیت مناسب برای الکترورسی و تولید نانوالیاف را نداشتند. بر خلاف نتایج این تحقیق کورد و همکاران (2017) در بررسی ویسکومتری محلول صمغ بذر ریحان 2 درصد با پلی‌وینیل الکل 10 درصد نشان دادند با افزایش نسبت حجمی پلی‌وینیل الکل، ویسکوزیته کاهش یافت [14]. همچنین اثرات کاهش ویسکوزیته تحت تأثیر نسبت حجمی پلی‌وینیل الکل در پژوهش‌های فهمی و فتحی (2018) پیرامون صمغ شاهی 3 درصد در ترکیب با پلی‌وینیل الکل 10 درصد و ایزلام و کریم (2010) در مورد صمغ آژینات 2 درصد در ترکیب با پلی‌وینیل الکل 10 درصد گزارش شد [7, 15].

3-1-1-1-1 مدل‌سازی ویسکوزیته و رفتار رئولوژیکی مواد
تغییرات تنش برشی - نرخ برشی (کرنش) محلول‌های صمغ آزی‌وش و پلی‌وینیل الکل در شکل 2 آورده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود رفتار سیلانی رقیق‌شونده با برش کاملاً مشهود است. رئولوژی مخلوط‌های تشکیل‌دهنده الیاف نشان داد که افزودن صمغ به پلی‌وینیل الکل سبب تغییر رفتار از نیوتونی به سودوپلاستیک شد (شکل 2). همچنین تغییرات ویسکوزیته در نرخ‌های برشی مختلف مؤید این رفتار می‌باشد (شکل 2). به‌طورکلی، توصیف ویسکوزیته محلول پلیمری با استفاده از مدلی مناسب، فهم بهتری از رفتار محلول‌های پلیمری طی الکترورسی را امکان‌پذیر می‌سازد [16]. به این منظور، در پژوهش حاضر داده‌های ویسکوزیته با سه مدل قانون توان، هرشل بالکلی و کاسون برازش داده شدند. پارامترهای رئولوژیکی حاصل از برازش مدل هرشل-بالکلی داده‌های تجربی تنش برشی به نرخ برشی صمغ آزی‌وش در اختلاط با پلی‌وینیل الکل نشان داد که افزایش نسبت صمغ در ترکیب محلول تشکیل‌دهنده نانوالیاف سبب کاهش اندیس جریان به ترتیب از 0/8071 به 0/6286 در صمغ 3 گرم بر لیتر، 0/8585 به 0/7211 در صمغ 2/5 گرم بر لیتر و در صمغ 2 گرم بر لیتر سبب کاهش از 0/9019 به 0/7832 گردید. صالحی و همکاران (2014) ندیس جریان صمغ بالنگو استخراج شده و خشک شده با روش‌های مختلف و برازش شده با مدل هرشل-بالکلی را بین 0/85-0/21 گزارش کردند [24]. همچنین در تحقیقات مارکوتی و همکاران (2001) و سانگ و همکاران (2006) شاخص اندیس جریان برای صمغ زانتان را به ترتیب 0/24 و 0/23 گزارش شد [25, 26].

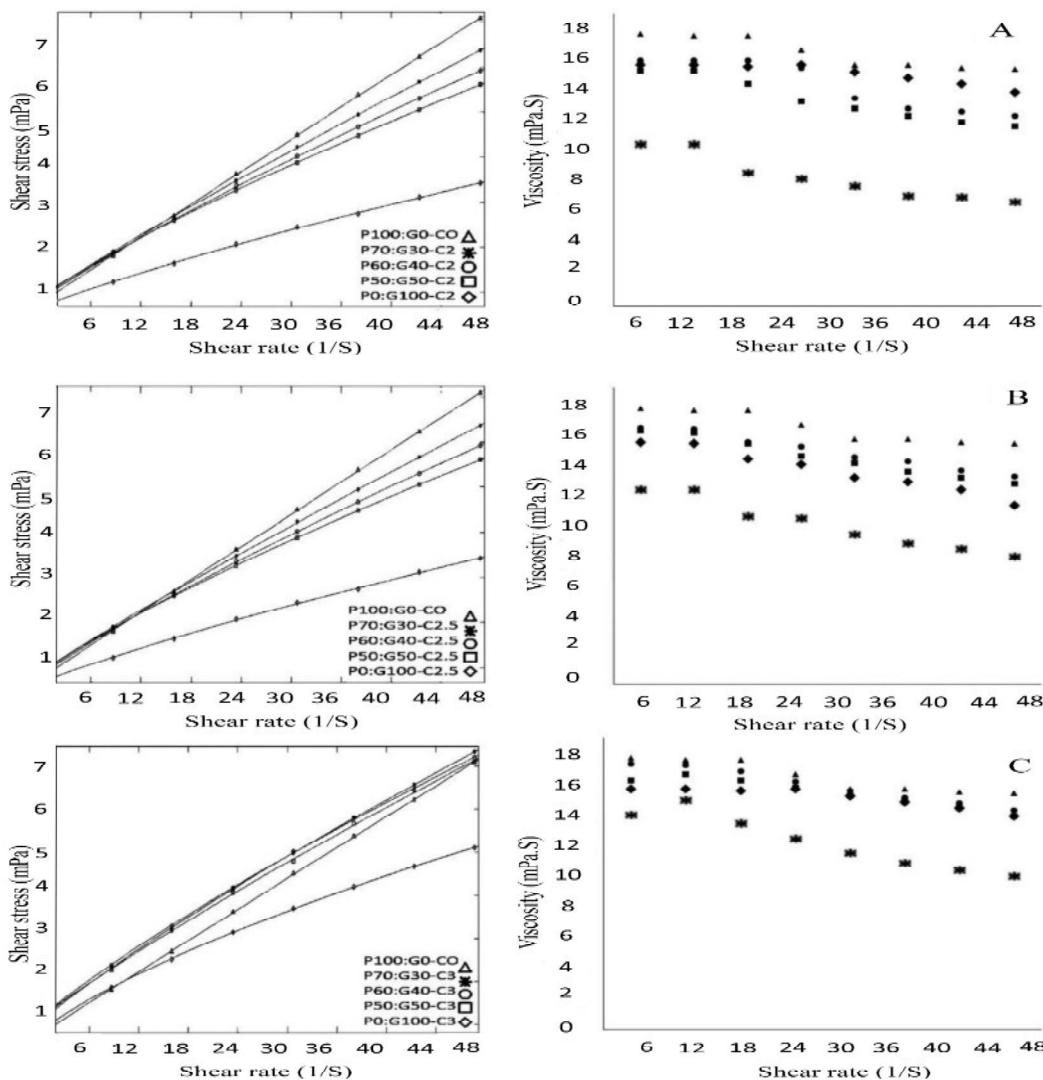


Fig 2 Rheogram of azivash leaf gum at different concentrations (2, 2.5 and 3 g/l) mixing with different portions of polyvinyl alcohol. Curve illustrate shear stress versus shear rate(right) and viscosity to shear rate (left). Where P is polyvinyl alcohol, G is Azivash leaf gum and C is concentration of Azivash leaf gum.

Table 2 The parameters related to Herschel-Bulkley model to rheological behavior different blended polymer solutions at concentrations 3, 2.5 and 2 g/l of gums.

RMSE	Adj- R ²	R ²	SSE	n	K (mPa.s ⁿ)	PVOH:G-C
0.0256	0.9999	0.9999	0.003276	1	0.1508	100:0
0.0256	0.9999	0.9999	0.003276	0.9019	0.1871	70/30-2
0.01806	0.9999	0.9999	0.00163	0.9208	0.2544	60/40-2
0.02188	0.9998	0.9999	0.002394	0.8221	0.26	50/50-2
0.009126	0.9999	0.9999	0.0004164	0.7832	0.1567	0/100-2
0.01983	0.9999	0.9999	0.001966	0.8585	0.2418	70:30-2.5
0.01682	0.9999	0.9999	0.001414	0.8465	0.2652	60:40-2.5
0.1137	0.996	0.9971	0.0646	0.8129	0.1627	50:50-2.5
0.03004	0.9993	0.9995	0.004512	0.7211	0.2572	0/100-2.5
0.01785	0.9999	0.9999	0.001592	0.8071	0.322	70:30-3
0.03256	0.9997	0.9998	0.0053	0.7743	0.3599	60:40-3
0.04334	0.9995	0.9997	0.009393	0.7632	0.293	50:50-3
0.01076	0.9999	0.9999	0.0005787	0.6286	0.4855	0:100-3

Where K is the consistency coefficient (Pa.sn), τ_0 is the yield stress (Pa), and n is the flow behavior. PVOH:BG-C: Polyvinyl alcohol:Gum/Concentration of gum.

(R^2) و کمترین ریشه میانگین انحراف مربع RMSE (جدول 3) مدل بهینه جهت برازش داده‌های تجربی تنش برشی به نرخ برشی بود.

بر اساس گزارش محققان قبلی کاهش ویسکوزیته و ضریب قوام صمغ‌ها تحت افزایش نرخ برشی به دلیل کاهش برهمکنش زنجیره مولکول‌ها است [24]. بر مبنای مجموع نتایج حاصل مدل هرشل - بالکلی با بالاترین ضریب همبستگی

Table 3 R^2 / RMSE value for different rheological models for different gum ratios to polyvinyl alcohol

P100:G0-C2	P70:G30-C2	P60:G40-C2	P50:G50-C2	P0:G100-C2	Treatment model
40.64	39.72	43.24	67.88	38.36	Power-Law
39.05	55.36	45.69	109.57	43.61	Herschel-Bulkley
3.11	4.39	6.03	7.87	11.97	casson
P100:G0-C2.5	P70:G30-C2.5	P60:G40-C2.5	P50:G50-C2.5	P0:G100-C2.5	Treatment model
40.64	48.75	58.81	8.7	36.41	Power-Law
39.05	50.42	59.44	8.76	33.27	Herschel-Bulkley
3.10	4.56	5.42	3.94	11.88	casson
P100:G0-C0	P70:G30-C3	P60:G40-C3	P50:G50-C3	P0:G100-C3	Treatment model
40.64	46.07	31	22.72	35.11	Power-Law
39.05	56.01	30.70	23.06	92.93	Herschel-Bulkley
3.11	5.03	5.70	4.56	17.35	casson

The ratio of polyvinyl alcohol (P), gum ratio (G) and gum concentration in grams per liter (C)

آن‌ها در الکتروریسی رایج است هدایت‌هایی بسیار کم، حتی کمتر از آب مقطر دارند؛ اما معمولاً در اثر انحلال پلیمر در حلال، هدایت محلول به علت دسترسی به اجزاء یونی هادی که غالباً ناشی از ناخالصی‌ها یا افزودنی‌های موجود در پلیمر است افزایش می‌یابد. محلول‌های پلیمری با وزن مولکولی و هدایت الکتریکی فراتر از حد آستانه مورد نیاز جهت فرایند الکتروریسی قابلیت تولید الیاف با قطر مناسب را ندارند، درحالی‌که در محلول‌های پلیمری با هدایت الکتریکی بالا حتی در غلظت پایین کشیدگی بیشتر و در نتیجه کاهش قطر الیاف الکتروریسی مشاهده می‌شود [27]. نتایج جدول 4 نشان داد به‌طور کلی اثر غلظت صمغ، نسبت اختلاط و اثرات متقابل غلظت صمغ و نسبت اختلاط بر تغییرات هدایت الکتریکی معنی‌دار ($p < 0/01$) است.

3-1-2- هدایت الکتریکی محلول‌های تشکیل‌دهنده

نانوالیاف

عوامل مؤثر بر تولید نانوالیاف الکتروسپان به دو دسته طبقه‌بندی می‌شوند که شامل پارامترهای مؤثر بر جرم پلیمر تزریق شده (غلظت پلیمر، ولتاژ اعمالی و شدت جریان حجمی) و پارامترهای مؤثر بر نیروی الکتروریسی در طی فرایند (مانند هدایت الکتریکی حلال‌ها) هستند. در بین عوامل مؤثر بر تولید الیاف ظریف و پیوسته حاصل از فرایند الکتروریسی غلظت پلیمر، وزن مولکولی و هدایت الکتریکی محلول نقش تعیین‌کننده دارند [4].

حداقل هدایت الکتریکی محلول برای الکتروریسی ضروری است. در واقع محلول‌هایی که هدایت الکتریکی آن‌ها صفر است نمی‌توانند الکتروریسی شوند. حلال‌هایی که استفاده از

Table 4 Individual and interaction effects of concentration and mixing ratio on electrical conductivity changes

Pr > F	F Value	Mean Square	Type III SS	DF	Source
<.0001	23714.7	164026.9167	492080.7500	3	a
<.0001	219.90	1521.0000	3042.0000	2	b
<.0001	52.87	365.6667	2194.0000	6	a*b

a: The ratio of the mixture of gum and polyvinyl alcohol and b: the concentration of Azivash gum.

سبب افزایش هدایت الکتریکی از 754 میکروزیمنس بر سانتی متر (نمونه پلی وینیل خالص) به 1900 میکروزیمنس بر سانتی متر (نسبت 80 به 20 پلی وینیل الکل به صمغ بذر ریحان) شد [14].

3-2- ریزنگاشت میکروسکوپ الکترونی

رویشی الیاف الکترونی صمغ گیاه

آزیوش

نسبت های مختلف اختلاط پلی وینیل الکل با صمغ (P50:G50, P60:G40, P70:G30) به همراه غلظت های مختلف صمغ برگ گیاه آزیوش (C3, C2.5, C2) تحت الکترونیسی در شرایط ثابت دستگاهی که از طریق پیش آزمون حاصل گردید¹ قرار گرفت. نتایج الکترونیسی در پژوهش حاضر نشان داد صرف نظر از نسبت اختلاط با افزایش غلظت صمغ (به ویژه $\geq 2/5$ گرم بر لیتر) از تشکیل جت (مخروط تیلور) مناسب جلوگیری شد و محلول های پلیمری به صورت قطره روی فویل در بخش جمع کننده دستگاه ظاهر شدند. سوزا و همکاران (2015) بیان کردند صمغ آگار در غلظت 1 درصد به تنهایی تشکیل ژل داده و قابلیت خروج از سوزن در طی الکترونیسی را ندارد. در پژوهش حاضر افزایش نسبت اختلاط صمغ به پلی وینیل الکل نیز سبب تشکیل قطره در هنگام الکترونیسی شد [16]. در نسبت های 50:50 و 40:60 پلی وینیل الکل به صمغ آزیوش الکترواسپری و الکترونیسی (مخلوط گویچه و الیاف) هم زمان در غلظت 2 گرم بر لیتر صمغ رخ داد. این موضوع می تواند ناشی از درهم تنیدگی ناکافی باشد که در نتیجه ناپایداری مخروط تیلور و عدم تشکیل جت در طی الکترونیسی مشاهده شد [16]. در این پژوهش تنها در نسبت اختلاط P70:G30-C2 الکترونیسی موفق صمغ آزیوش حاصل شد که نتایج ریزنگاشت میکروسکوپ الکترونی نیز

در این پژوهش هدایت الکتریکی پلی وینیل الکل $367 \pm 1/73$ به دست آمد. با افزایش غلظت صمغ هدایت الکتریکی از 639 میکروزیمنس بر ثانیه (صمغ آزیوش با غلظت 2 گرم بر لیتر) به 694 میکروزیمنس بر ثانیه (صمغ آزیوش با غلظت 3 گرم بر لیتر) افزایش یافت (شکل 3).

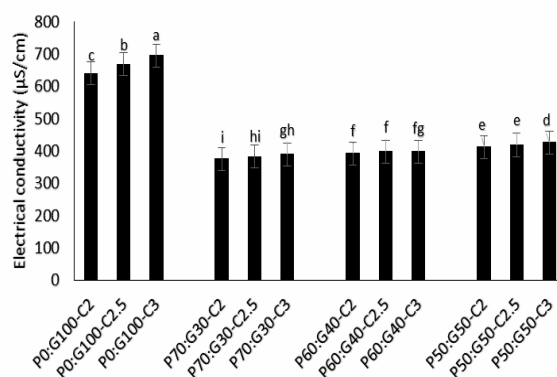


Fig 3 Electrical conductivity of azivash leaf gum at different concentrations (2, 2.5 and 3 g/l) mixing with different portions of polyvinyl alcohol. Different letter indicate significant differences between formulations ($P < 0.05$).

پلیمرهای گیاهی و جانوری پلی الکترونیسی هستند و هر مونومر به گروه های باردار متصل است. توانایی تشکیل یون در محلول باعث افزایش هدایت الکتریکی محلول پلیمری می شود [28]. بر اساس نتایج پژوهش حاضر (شکل 3) صرف نظر از میزان غلظت صمغ آزیوش با افزایش نسبت صمغ به پلی وینیل الکل نیز هدایت الکتریکی افزایش معنی داری یافت ($p < 0/05$). صمغ هایی مانند آزیوش هیدوکلویدهای آنیونی هستند و هدایت الکتریکی محلول ها را افزایش می دهند. رضایی و همکاران (2016) نتایج مشابهی را در مورد هدایت الکتریکی صمغ بادام در ترکیب با پلی وینیل الکل به دست آوردند [13]. این محققین گزارش نمودند که افزایش صمغ سبب افزایش هدایت الکتریکی شد. به طور کلی هدایت الکتریکی محلول ها تحت تأثیر نوع پلیمر، حلال و وجود نمک های یونیزه شده در آن است [7]. به طور مشابه کورد و همکاران (2017) بیان کردند افزایش نسبت اختلاط صمغ ریحان با پلی وینیل الکل

1. ولتاژ 18 کیلوولت، فاصله 12 سانتی متر و شدت جریان حجمی 0/7 میلی لیتر بر ساعت

داد. با کاهش ویسکوزیته، تحرک زنجیره‌های پلیمری به دلیل بهبود جهت‌گیری مولکولی افزایش می‌یابد و الکتروریسی تسهیل می‌گردد [30]. غلظت محلول پلیمری و ویسکوزیته مؤثرترین متغیرها برای کنترل مورفولوژی الیاف هستند [28, 31]. پلیمر مناسب برای تشکیل الیاف با استفاده از دستگاه الکتروریسی پلیمری است که حداقل ویسکوزیته لازم برای تشکیل جت در هنگام فرایند را داشته باشد یا به عبارت دیگر غلظت بهینه پلیمر اجازه تشکیل جت و تولید الیاف را بدهد [32]. در پایین‌تر از ویسکوزیته بهینه گویچه شکل می‌گیرد و با افزایش ویسکوزیته شاهد تشکیل مداوم الیاف هستیم؛ اما افزایش بیشتر از این حد ویسکوزیته مانع از فرایند الکتروریسی می‌شود. در غلظت‌های کم پلیمری، تشکیل شبکه الیاف به‌طور ناپیوسته از زنجیره‌های پلیمری ایجاد می‌شود و با افزایش غلظت پلیمر، مخلوط گویچه و الیاف به دست می‌آید. با این حال، غلظت پلیمر فراتر از حد آستانه نمی‌تواند افزایش یابد، زیرا افزایش ویسکوزیته باعث جلوگیری از فرایند الکتروریسی پیوسته می‌شود [33].

مورفولوژی سطحی و همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که P70:G30-C2 مناسب‌ترین فرمولاسیون پیشنهادی جهت تولید الیاف از طریق فرایند الکتروریسی است.

نشانگر شکل‌گیری الیاف فاقد گویچه در این نسبت اختلاط است (شکل 4). پلی‌وینیل الکل به دلیل فراوانی گروه‌های هیدروکسیل با ایجاد پیوند هیدروژنی بین مولکولی با صمغ مانع از درهم‌تنیدگی‌های بین مولکول‌های صمغ شده و این موضوع به تبخیر سریع‌تر حلال در طی حرکت جت از سوزن تا جمع‌کننده و شکل‌گیری الیاف کمک می‌کند [29]. سوزا و همکاران (2015) گزارش دادند در نسبت‌های اختلاط بالای 70 درصد پلی‌وینیل الکل به آگار مورفولوژی نانوالیاف‌های تولید شده به‌طور معنی‌داری بهبود یافت که به دلیل افزایش ویسکوزیته در نرخ برشی ثابت بود. با افزایش بیشتر ویسکوزیته تحت تأثیر پلی‌وینیل الکل تولید الیاف قوی‌تر شده و این افزایش به دلیل تبخیر حلال در طی فرایند پرتاب محلول به سمت جمع‌کننده است [16]. همان‌طور که اشاره شد در پژوهش حاضر محلول صمغ آژی‌وش در غلظت 2 گرم بر لیتر با ویسکوزیته 8/23 میلی پاسکال ثانیه فاقد الکتروریسی موفق بود. در همین غلظت با افزایش نسبت پلی‌وینیل الکل به محلول صمغ (70:30) ویسکوزیته به 14/2 میلی پاسکال ثانیه افزایش یافت و الیاف فاقد گویچه (شکل 4) شکل گرفتند. با افزایش غلظت صمغ آژی‌وش ($\geq 2/5$ گرم بر لیتر) با وجود ویسکوزیته بالاتر (16/4 میلی پاسکال ثانیه) الکترواسپری رخ

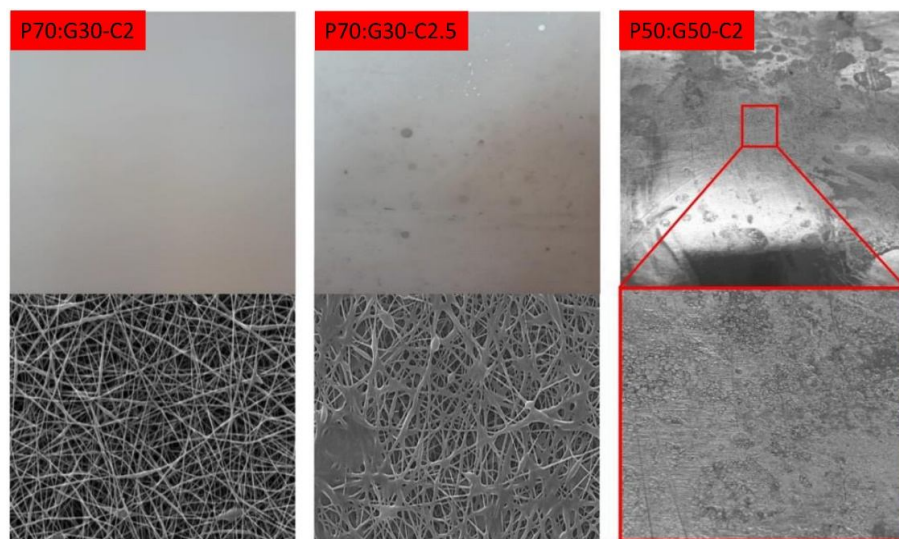


Fig 4. Effect of different mixing portion of polyvinyl alcohol with Azivash leaf gum on morphological properties of nanofibers

3-3- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه به منظور شناسایی اتصالات شیمیایی در مولکول پلی‌وینیل الکل، پودر صمغ آزی‌وش و بررسی هرگونه تغییرات ساختمانی طی الکترورسی و برهمکنش بین صمغ برگ گیاه آزی‌وش و پلی‌وینیل الکل انجام شد (شکل 5). گروه‌های هیدروکسیل ($\text{H}-\text{O}$) در مولکول پلی‌وینیل الکل در ناحیه 3276 cm^{-1} آشکار شدند. کشش‌های متقارن و غیرمتقارن CH_2 به ترتیب با باندهای 2864 و 2942 cm^{-1} منطبق هستند. پیک 1166 cm^{-1} به دلیل کشیدگی گروه‌های استات و 818 cm^{-1} به دلیل ارتعاشات $\text{C}-\text{C}$ در ساختار آشکار شدند. یافته‌های مشابهی برای پلی‌وینیل الکل در برخی تحقیقات گزارش شد [22]. در پودر صمغ آزی‌وش پیک‌های ناحیه 1602 cm^{-1} مربوط به کشیدگی متقارن کربوکسیل و پیک‌های 1023 cm^{-1} و 1416 cm^{-1} مربوط به کشیدگی متقارن گروه‌های $\text{O}-\text{C}$ ارونیک اسید است. پیک‌های ناحیه $900-1250 \text{ cm}^{-1}$ به دلیل ارتعاشات $\text{C}-\text{O}$ ، $\text{O}-\text{C}$ پیوند گلیکوزیدی و پیوندهای $\text{H}-\text{O}-\text{C}$ می‌باشد. پیک ناحیه 1732 cm^{-1} به دلیل کشیدگی متقارن $\text{OO}-\text{C}$ گروه استیل و کربوکسیلیک است که شاخص حضور اسید ارونیک و کربوکسیلیک در ساختار صمغ می‌باشد.

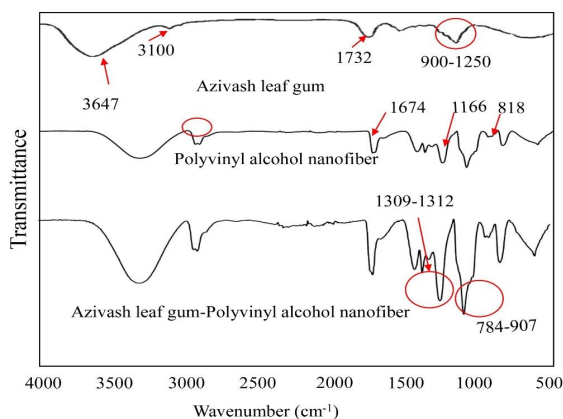


Fig 5 Fourier-transform infrared spectroscopy of electrospun azivash leaf gum- polyvinyl alcohol nanofibers

پیک مشاهده شده در عدد موجی 2992 cm^{-1} مربوط به اتصالات $\text{H}-\text{C}$ با ارتعاشات کششی شامل $\text{H}-\text{C}$ ، $\text{C}-\text{H}$

$\text{H}_2\text{C}-\text{H}_3$ در کربن شماره شش واحدهای قندی است [13]. پیک‌های ناحیه 3100 cm^{-1} به دلیل ارتعاشات کششی $\text{H}-\text{O}$ در ساختار صمغ است که توسط پیوندهای هیدروژنی بین و درون‌مولکولی ایجاد می‌شود. به‌طور کلی دو پیک مذکور از گروه‌های عاملی شاخص در ساختار صمغ محسوب می‌شوند. تغییر در پیک‌های گروه‌های عاملی اصلی به دلیل برهمکنش پلیمرها است [34]. همان‌طور که در شکل 4-14 نشان داده شده است شدت باندها در ناحیه بین 784 cm^{-1} تا 907 cm^{-1} در هنگام افزودن صمغ به پلی‌وینیل الکل افزایش یافت. در نانوالیاف الکترورسی صمغ آزی‌وش-پلی‌وینیل الکل شدت باندها در ناحیه $1212-1309$ به دلیل ارتعاشات گلیکوزیدی $\text{O}-\text{C}$ ، $\text{C}-\text{O}$ و باندهای $\text{H}-\text{O}-\text{C}$ ناشی از حضور صمغ افزایش یافت.

3-4- گرما سنجی وزنی

گرما سنجی وزنی نانوالیاف P70:G30-C2 الکترورسی صمغ آزی‌وش-پلی‌وینیل الکل، نانوالیاف پلی‌وینیل الکل و پودر صمغ آزی‌وش در شکل 6 مشاهده می‌گردد. بر اساس ترموگرام‌ها سه مرحله اصلی در نمونه‌ها مشاهده شد. افت وزنی در مرحله اول فرایند حرارتی به دلیل حذف رطوبت و سایر ترکیبات فرار از نمونه می‌باشد [23, 35].

به دنبال مرحله اول فرایند حرارتی (دهیدراسیون حرارتی)، مرحله دوم (شروع تخریب حرارتی) شروع شد که میزان تخریب حرارتی در دمای 280 درجه سانتی‌گراد نانوالیاف صمغ آزی‌وش‌در اختلاط با پلی‌وینیل الکل حدود 81 درصد و در پودر صمغ آزی‌وش به 63 درصد وزن اولیه رسید. در نمونه نانوالیاف الکترورسی پلی‌وینیل الکل این مرحله در دمای 338 درجه سانتی‌گراد شروع شد و میزان تخریب حرارتی به $92/63$ درصد وزن اولیه رسید.

مرحله سوم تخریب حرارتی (مرحله انتهایی) در نانوالیاف الکترورسی صمغ آزی‌وش در دمای حدود 348 درجه سانتی‌گراد شروع شد. افت وزنی در این مرحله به دلیل دپلمریزاسیون زنجیره‌های P70:G30-C2 است. در این شرایط وزن نمونه‌های الیاف آزی‌وش در اختلاط با پلی‌وینیل الکل به 25 درصد وزن اولیه رسید. در نانوالیاف الکترورسی پلی‌وینیل الکل مرحله سوم در دمای 529 درجه سانتی‌گراد شروع شد و میزان تخریب حرارتی به $22/16$ درصد وزن اولیه

افزایش یافته و شروع تخریب حرارتی در زمان طولانی تری اتفاق می افتد. نتایج پژوهش حاضر نشان داد که می توان از صمغ برگ گیاه آزیوش به طور موفقیت آمیزی در تولید نانوالیاف به روش الکتروریسی استفاده نمود. نانوالیاف تولید شده قابل بکارگیری جهت ریزپوشانی و انتقال ترکیبات زیست فعال و یا تولید بسته بندی فعال می باشد.

5- تشکر و قدردانی

از دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان که با فراهم آوردن امکانات تحقیق و حمایت های علمی ما را یاری کردند، سپاسگزاری می گردد.

6- منابع

- [1] Jafari, S. M. (2017). An overview of nanoencapsulation techniques and their classification, Chapter 1 In: Nanoencapsulation Technologies for the Food and Nutraceutical Industries, Jafari, S.M (Editor): Academic Press
- [2] McCann, J.T., Li, D., & Xia, Y. (2015). Electrospinning of nanofibers with core-sheath, hollow, or porous structures. *Journal of Materials Chemistry*, 15(7): p. 735-738.
- [3] Kriegel, C., Arrechi, A., Kit, K., McClements, D., & Weiss, J. (2008). Fabrication, functionalization, and application of electrospun biopolymer nanofibers. *Critical reviews in food science and nutrition*. 48(8): p. 775-797.
- [4] Ramakrishna, S. (2005). An introduction to electrospinning and nanofibers.: World Scientific.
- [5] Kanafchian, M., Valizadeh, M., & Haghi, A. K. (2011). Electrospun nanofibers with application in nanocomposites. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 28(2): p. 428-439.
- [6] Ghorani, B., & Tucker, N. (2015). Fundamentals of electrospinning as a novel delivery vehicle for bioactive compounds in food nanotechnology. *Food Hydrocolloids*. 51: p. 227-240.
- [7] Fahami, A., & Fathi, M. (2018). Fabrication and characterization of novel nanofibers from cress seed mucilage for food applications. *Journal of Applied Polymer Science*. 135(6): p. 45811.

رسید. در تولید نانوالیاف صمغ برگ گیاه آزیوش در حضور پلی وینیل الکل پایداری حرارتی افزایش یافته و شروع تخریب حرارتی در زمان طولانی تری اتفاق می افتد.

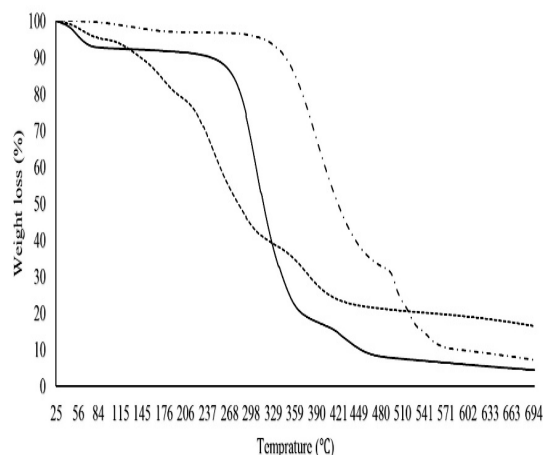


Fig 6 Thermal gravimetry of electrospun azivash leaf gum- polyvinyl alcohol nanofibers Azivash leaf gum (.....), Polyvinyl alcohol nanofiber (-.-.-) and Polyvinyl alcohol nanofiber mixing with Azivash leaf gum P70:G30-C2 (—).

4- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر شرایط نسبت اختلاط و غلظت مناسب صمغ برگ گیاه آزیوش (*Corchorus olitorius* L.) به عنوان منبع پلی ساکاریدی با پلی وینیل الکل به منظور تولید نانوالیاف بررسی شد. سه مدل هرشل بالکلی، مدل قانون توان و مدل کاسون جهت برازش داده های رئولوژیکی مورد استفاده قرار گرفتند و مدل هرشل بالکلی با بیشترین میزان $R^2/$ RMSE جهت برازش داده های رئولوژیکی انتخاب گردید. اثر غلظت صمغ و نسبت آن به پلی وینیل الکل بر ویژگی های محلول بیوپلیمرها معنی دار بود ($p < 0/01$). با افزایش غلظت صمغ و همچنین افزایش نسبت آن به پلی وینیل الکل ویسکوزیته و هدایت الکتریکی محلول پلیمری افزایش یافت. مورفولوژی سطحی و همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های حاصل از الکتروریسی محلول های پلیمری نشان داد که محلول الکتروریسی حاوی 70 درصد پلی وینیل الکل، 30 درصد صمغ با غلظت 2 گرم بر لیتر مناسب ترین فرمولاسیون پیشنهادی جهت تولید نانوالیاف از طریق فرایند الکتروریسی است. در تولید نانوالیاف صمغ برگ گیاه آزیوش در حضور پلی وینیل الکل پایداری حرارتی

- [17] Padil, V.V.T., Senan, C., Wacławek, S., & LERNÍK, M. (2016). Electrospun fibers based on Arabic, karaya and kondagogu gums. *International journal of biological macromolecules*. 91: p. 299-309.
- [18] Torres-Giner, S., Martinez - Abad, A., Ocio, M.J., & Lagaron, J.M. (2010). Stabilization of a nutraceutical omega - 3 fatty acid by encapsulation in ultrathin electrospayed zein prolamine. *Journal of food science*, 2010. 75(6): p. N69-N79.
- [19] Mendes, A.C., Stephansen, K., & Chronakis, I.S. (2017). Electrospinning of food proteins and polysaccharides. *Food Hydrocolloids*. 68: p. 53-68.
- [20] Ghorani, B., Russell, S.J., & Goswami, P. (2013). Controlled morphology and mechanical characterisation of electrospun cellulose acetate fibre webs. *International Journal of Polymer Science*. 2013: p. 1687-9422.
- [21] Brummer, Y., Cui, W., & Wang, Q. (2003). Extraction, purification and physicochemical characterization of fenugreek gum. *Food hydrocolloids*. 17(3): p. 229-236.
- [22] Maghsoudlou, Y., Sabaghi, M., & Kashiri, M. (2018). Preparation and Characterization of a Biodegradable Film Comprising Polyvinyl Alcohol in Balangu Seed Gum. *Journal of Packaging Technology and Research*. p. 1-8.
- [23] Varsha, C., Bajpai, S., & Navin, C. (2010). Investigation of water vapour permeation and antibacterial properties of nano silver loaded cellulose acetate film. *International Food Research Journal*. 17: p. 623-639.
- [24] Salehi, F., & Kashaninejad, M. (2014). Effect of different drying methods on rheological and textural properties of Balangu seed gum. *Drying Technology*. 32(6): p. 720-727.
- [25] Marcotte, M., Hoshahili, A.R.T., & Ramaswamy, H. (2001). Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. *Food Research International*. 34(8): p. 695-703.
- [26] Song, K.-W., Kim, Y.-S., & Chang, G.-S. (2006). Rheology of concentrated xanthan gum solutions: steady shear flow behavior. *Fibers and Polymers*. 7(2): p. 129-138.
- [8] Stijnman, A.C., Bodnar, I., & Tromp, R.H. (2011). Electrospinning of food-grade polysaccharides. *Food Hydrocolloids*. 25(5): p. 1393-1398.
- [9] Xie, J.-H., Liu, X., Shen, M.-Y., Nie, S.-P., Zhang, H., Li, C., Gong, D., & Xie, M.-Y. (2013). Purification, physicochemical characterisation and anticancer activity of a polysaccharide from *Cyclocarya paliurus* leaves. *Food Chemistry*. 136(3-4): p. 1453-1460.
- [10] Kamkar, B., Gorzin, O., Khalili, N., & Ghorbani, M.-H. (2013). Determination of temperature-related parameters and response ranges of *Almoolookhiyeh (Corchorus olitorius L.)* seeds and seedlings using nonlinear regression. *Journal of Agricultural Crops Production*. 17: p. 217-228.
- [11] Yamazaki, E., Kurita, O., & Matsumura, Y. (2009). High viscosity of hydrocolloid from leaves of *Corchorus olitorius L.* *Food hydrocolloids*. 23(3): p. 655-660.
- [12] Jannesari, M., Varshosaz, J., Morshed, M., & Zamani, M. (2011). Composite poly (vinyl alcohol)/poly (vinyl acetate) electrospun nanofibrous mats as a novel wound dressing matrix for controlled release of drugs. *International journal of nanomedicine*. 6: p. 993.
- [13] Rezaei, A., Tavanai, H., & Nasirpour, A. (2016). Fabrication of electrospun almond gum/PVA nanofibers as a thermostable delivery system for vanillin. *International journal of biological macromolecules*. 91: p. 536-543.
- [14] Kurd, F., Fathi, M., & Shekarchizadeh, H. (2017). Basil seed mucilage as a new source for electrospinning: Production and physicochemical characterization. *International journal of biological macromolecules*. 95: p. 689-695.
- [15] Islam, M.S., & Karim, M.R. (2010). Fabrication and characterization of poly(vinyl alcohol)/alginate blend nanofibers by electrospinning method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 366(1-3): p. 135-140.
- [16] Sousa, A.M., Souza, H.K.S., Uknalis, J., Liu, S.C., Gonçalves, M.p., & Liu, L. (2015). Improving agar electrospinnability with choline-based deep eutectic solvents. *International journal of biological macromolecules*. 80: p. 139-148.

- solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit. *Polymer*. 46(10): p. 3372-3384.
- [33] Ghalandari, B., Divsalar, A., Komeili, A., Eslami-Moghadam, M., Saboury, A., & Parivar, K. (2015). Mathematical analysis of drug release for gastrointestinal targeted delivery using β -lactoglobulin nanoparticle. *Biomacromolecular Journal*. 1(2): p. 204-211.
- [34] Martins, J.T., Cerqueira, M.A., Bourbon, A.I., Pinheiro, A.C., Souza, B.W.S., & Vicente, A.A. (2012). Synergistic effects between κ -carrageenan and locust bean gum on physicochemical properties of edible films made thereof. *Food Hydrocolloids*. 29(2): p. 280-289.
- [35] Shahiri-Tabarestani, H. (2015). E-spun cellulose acetate nanofiber containing a herbal-froriepia subpinnate-extract/ white-cheek shark (*Carcharhinus dussumieri*) fish skin gelatin nanocomposite edible films: Fabrication, structure and characteristics. PhD Thesis, Ferdowsi University of Mashhad (FUM).
- [27] Tan, S., Inai, R., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2005). Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. *Polymer*. 46(16): p. 6128-6134.
- [28] Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B.s., & Chu, B. (2002). Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*. 43(16): p. 4403-4412.
- [29] Kessick, R. & Tepper, G. (2004). Microscale polymeric helical structures produced by electrospinning. *Applied physics letters*, 2004. 84(23): p. 4807-4809.
- [30] Lim, C., Tan, E., & Ng, S. (2008). Effects of crystalline morphology on the tensile properties of electrospun polymer nanofibers. *Applied Physics Letters*. 92(14): p. 141908.
- [31] Li, Z. & Wang, C. (2013). Effects of working parameters on electrospinning, in one-dimensional nanostructures. Springer. p. 15-28.
- [32] Shenoy, S.L., Bates, W., Frisch, H.L., & Wnek, G.L. (2005). Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good

Effect of solution parameters on morphology and formation of electrospun nanofibers from Azivash (*Corchorus olitorius L*) leaf gum-polyvinyl alcohol

Hoseyni, S. Z. ¹, Jafari, S. M. ², Shahiri Tabarestani, H. ^{3*}, Ghorbani, M. ⁴, Assadpour, E. ⁵

1. MSc Student of Food Eng, Faculty of Food Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Golestan, Iran
2. Professor, Department of Food Engineering, Faculty of Food Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Golestan, Iran
3. Assistant Professor, Department of Food Chemistry, Faculty of Food Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Golestan, Iran
4. Associate Profesor, Department of Food Chemistry, Faculty of Food Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Golestan, Iran
5. Department of Food Science and Technology, Baharan Institute of Higher Education, Gorgan, Golestan, Iran

(Received: 2019/02/20 Accepted:2019/04/20)

In the present study, Azivash leafgum (*Corchorus olitorius L.*) was used for the first time with the help of an electroporation technique in the presence of poly-vinyl alcohol as a natural nanofibre. At first, the effect of different concentrations of Azivash gum aqueous solution (2, 2.5 and 3 g / l) with polyvinyl alcohol (P70: G30, P60: G40, P50: G50 and P0: G100) on viscosity and electrical conductivity as the main soluble parameters was studied. The results showed a significant increase in viscosity concentration with gum concentration and volume ratio of polyvinyl alcohol ($p < 0.01$). Regardless of the concentration of Azivash gum, by increasing the ratio of gum to polyvinyl alcohol, the electrical conductivity increased significantly ($p < 0.05$). In the study of shear stress-shear rate of Azivash gum and polyvinyl alcohol solutions, pseudoplastic behavior was confirmed. Investigating the fitting of rheological data with Herschel-Balkly models, power law and casson showed that the Herschel-Balkly model with the highest $R^2 / RMSE$ is desirable to describe the flow behavior. The values of the flow index and consistency coefficient were determined by the model. After the electrospinning of azivash leaf gum-polyvinyl alcohol in a constant condition (voltages of 18 kV, volumetric flow rate of 0.7 ml/hr and needle distance to a collector plate of 12 cm), by microstructure analysis and based on the morphology of bead-free fibres, the Azivash gum formulation at 2 g / L concentration and the mixing ratio of 70:30 with polyvinyl alcohol (P70: G30-C2) was selected as the most suitable formulation with a mean nanofiber diameter of 90 nm. Based on FTIR results, addition of gum to polyvinyl alcohol caused an increase in peak intensity due to carbonyl and hydroxyl groups glycosidic vibrations. Also, the thermal stability of the gum nanofibers of Azivash improved in the presence of polyvinyl alcohol.

Key words: Electrospinning, Nanofiber, Azivash plant (*Corchorus olitorius L*) Gum, Viscosity, Electrical conductivity

* Corresponding Author E-Mail Address: hoda.shahiri@gau.ac.ir